

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-139830

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl. C01G 53/00
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 09-323880

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>
MATSUSHITA BATTERY INDUSTRIAL CO
LTD

(22)Date of filing : 10.11.1997

(72)Inventor : ARAI SO
SAKURAI YOJI
MASASHIRO TAKAHISA
YAMAURA JUNICHI
KONDO SHIGEO
TSUTSUMI SHUJI
HASEGAWA MASAKI

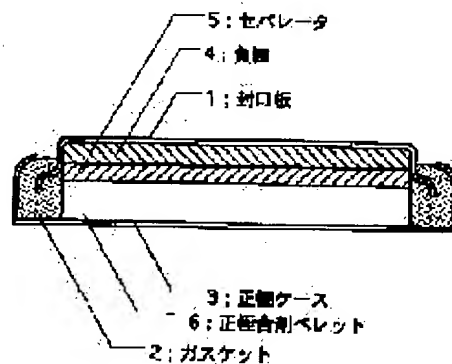
(54) PRODUCTION OF NICKEL OXIDE MATERIAL AND CELL USING THE SAME NICKEL OXIDE MATERIAL PRODUCED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the cell having a large discharge capacity and excellent safety and also to provide the production of a nickel oxide material (nickel oxide-based multiple oxide) contained in a positive electrode of the cell.

SOLUTION: This production comprises subjecting a multiple oxide represented by the formula $\text{LiPNi}_1\text{-YMYOZ}$ (wherein: $0.9 < P \leq 1.1$; $0 \leq Y \leq 0.5$; $1.9 \leq Z \leq 2.1$; and M is at least one element selected from transition elements other than nickel, or other group IIIB, IVB, and VB elements) to acid treatment to eliminate all or part of lithium atoms from the multiple oxide and to produce another multiple oxide (i.e., the objective nickel oxide material) represented by the formula $\text{LiXNi}_1\text{-YMYOZ}$

($0 \leq X \leq 0.5$), wherein after the lithium elimination treatment, a drying process is performed at $\leq 150^\circ\text{C}$. Also, the cell using a positive electrode 6 that contains this nickel oxide material can be provided. Thus, the production of the nickel oxide material capable of receiving cations can be provided to enable realization of the cell having a large discharge capacity, excellent safety and such advantage that the cells can be utilized in various application fields, i.e., power sources of various kinds of portable electronic equipment, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平11-139830

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

D

4/58

4/58

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-323880

(22) 出願日

平成9年(1997)11月10日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(71) 出願人 592199320

松下電池工業株式会社

大阪府守口市松下町1番1号

(72) 発明者 荒井 創

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 櫻井 庸司

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

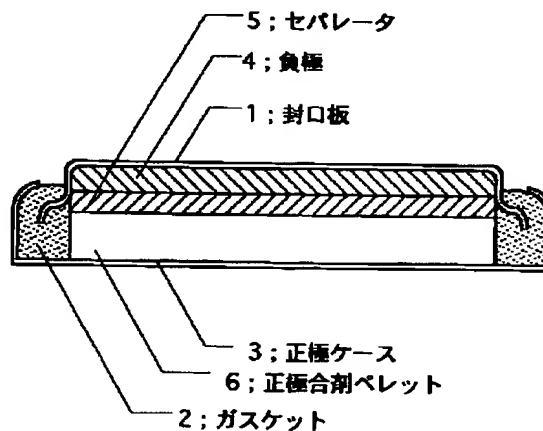
(54) 【発明の名称】 ニッケル酸化物の製造方法、及びその方法により製造したニッケル酸化物を用いる電池

(57) 【要約】

【課題】 放電容量が大きくかつ安全性に優れた電池、及びその電池の正極に含まれるニッケル酸化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 組成式が $\text{Li}_p\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($0.9 < p \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $1.9 \leq z \leq 2.1$, M はニッケル以外の遷移元素あるいはIIIB族、IVB族、VB族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素) で与えられる複酸化物から酸処理によりリチウムを脱離して $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($0 \leq x \leq 0.5$) を製造することを特徴とし、またリチウム脱離処理後の乾燥工程を 150°C 以下で行うことを特徴とし、さらにこのニッケル酸化物を含む正極6を使用した電池である。

【効果】 陽イオンを収納することができるニッケル酸化物の製造方法を提供することができ、それにより放電容量が大きくかつ安全性に優れた電池を実現することができ、携帯用の種々の電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるという利点を有する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式が $\text{LiP Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ ($0.9 < P \leq 1.1$, $0 \leq Y \leq 0.5$, $1.9 \leq Z \leq 2.1$, Mはニッケル以外の遷移元素あるいはIIIB族、IVB族、VB族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)で与えられる複酸化物から酸処理によりリチウムを脱離して $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ ($0 \leq X \leq 0.5$)を製造することを特徴とするニッケル酸化物の製造方法。

【請求項2】前記 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ の製造において、リチウム脱離処理後の乾燥工程を 150°C 以下で行うことを特徴とする請求項1記載のニッケル酸化物の製造方法。

【請求項3】組成式が $\text{LiP Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ ($0.9 < P \leq 1.1$, $0 \leq Y \leq 0.5$, $1.9 \leq Z \leq 2.1$, Mはニッケル以外の遷移元素あるいはIIIB族、IVB族、VB族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)で与えられる複酸化物から酸処理によりリチウムを脱離して形成した $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ ($0 \leq X \leq 0.5$)を正極活物質として含む正極を有し、陽イオンを吸蔵・放出しうる物質を含む負極を有し、前記陽イオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として有することを特徴とする電池。

【請求項4】負極に含まれる前記陽イオンを吸蔵・放出しうる物質が、組成式 $\text{Li}_{1+q}\text{ArN}$ ($-0.2 \leq Q \leq 2.0$, $0.1 \leq R \leq 0.5$, Aは遷移元素から選ばれる1種類以上の元素)で表されるリチウム含有遷移元素窒化物であることを特徴とする請求項3記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はニッケル酸化物の製造方法、及びその方法により製造したニッケル酸化物を用いる電池、さらに詳細には、放電容量が大きくかつ安全性に優れた電池を提供する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び問題点】リチウムイオンなどの陽イオンを吸蔵・放出しうる物質を活物質とする電池は、陽イオンの正極・負極への挿入・脱離反応によって、大放電容量と充放電可逆性を両立させている。従来からこれらの電池系には、二硫化チタンなどの硫化物正極と、リチウム金属負極が提案されているが、これは電圧が2V程度と低く、放電エネルギーが小さいという欠点があった。この問題を解決するために、物質 $\text{LiP Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ ($0.9 < P \leq 1.1$, $0 \leq Y \leq 0.5$, $1.9 \leq Z \leq 2.1$, Mはニッケル以外の遷移元素あるいはIIIB族、IVB族、VB族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)を正極として含み、リチウムイオンを吸蔵・放出しうる物質を負極として含む電池が開発されている。

【0003】この電池は4V級の電圧を示し、また容量

2

も大きいという利点を有している。しかし、電池を構成した時点でリチウムを吸蔵している負極材料を用いた場合、 $\text{LiP Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ から放出されるリチウムが加わるにより、充電時や特に過充電時に、負極上に樹枝状リチウムの析出が生じて、電池全体の安全性が低下する場合があるという問題点があった。即ち、環境温度が高くなったり外圧により電池が変形するような場合に、電池が発熱したり、極端な場合には発煙などが見られるという安全性上の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような現状の課題を解決し、放電容量が大きくかつ安全性に優れた電池、及びその電池の正極に含まれるニッケル酸化物の製造方法を提供することにある。

【0005】

【問題点を解決するための手段】かかる目的を達成するために本発明によるニッケル酸化物の製造方法は、組成式が $\text{LiP Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ ($0.9 < P \leq 1.1$, $0 \leq Y \leq 0.5$, $1.9 \leq Z \leq 2.1$, Mはニッケル以外の遷移元素あるいはIIIB族、IVB族、VB族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)で与えられる複酸化物から酸処理によりリチウムを脱離して $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ ($0 \leq X \leq 0.5$)を製造することを特徴とし、またリチウム脱離処理後の乾燥工程を 150°C 以下で行うことを特徴としている。

【0006】また本発明の電池は、上記記載の方法で製造したニッケル酸化物を含む正極を有し陽イオンを吸蔵・放出しうる物質を含む負極を有し前記陽イオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として有することを特徴としており、また負極に含まれる前記陽イオンを吸蔵・放出しうる物質が、組成式 $\text{Li}_{1+q}\text{ArN}$ ($-0.2 \leq Q \leq 2.0$, $0.1 \leq R \leq 0.5$, Aは遷移元素から選ばれる1種類以上の元素)で表されるリチウム含有遷移元素窒化物であることを特徴としている。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明をさらに詳しく説明する。発明者は、放電容量が大きくかつ安全性に優れた電池を構成する正極に含まれるニッケル酸化物の製造方法を鋭意探索した結果、前記のニッケル酸化物の製造方法、及びその方法により製造したニッケル酸化物を用いる電池により、従来よりも放電容量が大きく安全性に優れたニッケル酸化物正極、および電池を経済的な方法で実現できることを確かめ、その認識の下に本発明を完成した。

【0008】本発明の方法により製造したニッケル酸化物を用いる正極によって、従来の正極に比べて安全性に優れた電池を構成できる理由として、以下のようなものが考えられる。即ち、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyOz}$ におけるXを0.5以下とすることにより、電池を構成した時点でリチウムを吸蔵している負極材料を用いた場合、 Li_xN

50

$\text{Li}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ から放出されるリチウム量が少なく、負極上にリチウムの析出が生じ難くなり、充電時や特に過充電時における電池全体の安全性を向上させることができる。X値が0.5を上回る場合、電池の安定性は低くなる。X値が小さいほど、多量のリチウムを吸蔵している負極材料を用いても安全性の低下が小さい。しかし、正極、負極材料ともに入っているリチウムが小さい場合には、容量が低下するという問題点がある。従って、電池を構成した時点で負極材料に吸蔵されているリチウム量に対応した分のリチウムが欠損した $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 10とすることが好ましい。

【0009】またニッケルの一部を、ニッケル以外の遷移元素あるいはIIIB族、IVB族、VB族に属する元素Mで置換することは必ずしも必要ではないが、これにより正極活物質の安定性、リチウム挿入・脱離量、リチウムの拡散性等を向上させることができ、結果としてこれを含む電池の安全性、容量特性、レート特性などを向上させることができる。具体的にはMとして好ましい元素として、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ガリウム、インジウム、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛、リン、アンチモン、ビスマスの一種以上が挙げられる。

【0010】一方、これら元素Mの含有量が高いと、容量特性が低下するので、元素Mの置換量に相当するYは $0 \leq Y \leq 0.5$ を満たす必要があり、好ましくは $0 \leq Y \leq 0.3$ である。 $0.5 < Y$ である場合は、充放電容量が少なくなるという問題点が生じる。

【0011】またこの $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ は、組成式が $\text{Li}_p\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($0.9 < p \leq 1.1$, $0 \leq Y \leq 0.5$, $1.9 \leq z \leq 2.1$, Mはニッケル以外の遷移元素あるいはIIIB族、IVB族、VB族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)で与えられる複酸化物からリチウムを脱離して製造することができる。

【0012】リチウムを脱離する方法としては、従来、 NO_2PF_6 、 NOPF_6 、 NO_2BF_4 、 NOBF_4 、 MoF_3 等の酸化剤を用いる方法が知られていたが、X値が0.5を上回る $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ が得られるため、その方法により製造したニッケル酸化物を含む正極を用いた電池の安定性は低くなるという問題点があった。しかもこれらの酸化剤の反応性が高いため安全に大量処理することが困難で、またこれらの酸化剤が高価であり、かつ大気中の水分との反応を避けるため反応雰囲気の不活性雰囲気にする必要があるため、経済的にも実際的な方法ではなかった。これに対して、本発明の酸処理によって不均化反応を利用するリチウム脱離方法は、Xを0.5以下にすることができる上、簡便でしかも経済的であるため、優れた方法である。酸処理における化学反応は、以下のように示される。

【0013】 $\text{Li}_p\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z + (4w)\text{H}^+ \rightarrow (1$ 50

$-w)\text{Li}\{ (P-2w)/(1-w) \}\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z + (2w)\text{Li}^+ + (w)\text{Ni}^{2+} + (2w)\text{H}_2\text{O}$

【0014】ここで、 $\{ (P-2w)/(1-w) \} = X$ とすれば $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ となることが分かる。但し、 $0.9 < p \leq 1.1$, $0 \leq X \leq 0.5$ を満たすものとする。

【0015】この酸処理に用いる酸は、特に限定されるものではなく、硫酸、塩酸、硝酸、磷酸、フッ酸、臭酸、あるいは酢酸等の有機酸等を用いることができる。但し余り酸強度が強い場合には、リチウム脱離反応のみならず、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ のマトリクスが破壊される副反応が起こる可能性があるため、酸強度としては30N以下、望ましくは15N以下である。また余り酸強度が弱い場合は、リチウム脱離反応に時間がかかるために経済的ではなく、酸強度としては0.001N以上、望ましくは0.01N以上である。

【0016】またリチウム脱離処理後の乾燥工程について検討したところ、150℃を超える温度で行うと活物質が劣化して、容量特性が劣化することが判明した。この機構については明らかではないが、150℃を超える温度で活物質の結晶構造が乱れる、表面にリチウムイオンを通しにくい皮膜ができる、等の原因が考えられる。従って優れた容量特性を得るには、乾燥工程の温度を150℃以下とすることが必要であり、望ましくは100℃以下である。但し、全く乾燥工程を経ない場合は、リチウム脱離処理時に用いた溶媒などが活物質表面に残り、電池特性に悪影響を及ぼす可能性があるため、150℃以下の温度、望ましくは100℃以下の温度で乾燥することが好ましい。特に真空乾燥は好適である。

【0017】本発明の方法によって製造されたニッケル酸化物を用いて電池正極を形成するには、前記複酸化物粉末とポリテトラフルオロエチレンのごとき結着剤粉末との混合物をステンレス等の支持体上に圧着成形する、或いは、かかる混合物粉末に導電性を付与するためアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これにさらにポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器にいれる、あるいはステンレスなどの支持体に圧着成形する、あるいは有機溶剤等の溶媒中に分散してスラリー状にして金属基板上に塗布する、等の手段によって形成される。

【0018】本発明の方法によって製造されたニッケル酸化物を正極に用いる電池では、負極に含まれる陽イオンを吸蔵・放出しうる物質として、リチウム・ナトリウム等の金属シートを用いる場合は、一般のリチウム電池の負極と同様に、シートをニッケル、ステンレス等の導電体網に圧着して負極として形成される。またリチウム-アルミニウム合金等の合金を用いることができる。さらにいわゆるロッキングチェア電池(イオン電池)用の負極を用いることもできる。本発明の場合、特に、負極に含まれる陽イオンを吸蔵・放出しうる物質として、組

成式 $Li_{1+Q}ArN$ ($-0.2 \leq Q \leq 2.0$, $0.1 \leq R \leq 0.5$, Aは遷移元素から選ばれる1種類以上の元素) で表されるリチウム含有遷移元素窒化物を用いることが好適である。この $Li_{1+Q}ArN$ は、電位が卑でありかつ吸蔵・放出しうる陽イオン量が多く、またサイクル性に優れ、高エネルギー密度用の負極材料として好適であるが、電池を構成した時点でリチウムを吸蔵しているため、正極から放出されるリチウムによりリチウムの樹枝状析出が生じ、充電時や特に過充電時に、電池全体の安全性が低下する場合があるという問題点があった。しかし本発明で示すように、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$ における Xを0.5以下とすることにより、負極上にリチウムの析出が生じ難くなり、電池全体の安全性を向上させることができる。このように充放電を繰り返す行うことで、本発明の電池を二次電池として用いることができるが、一次電池としても用いることができることはいうまでもない。

【0019】本発明の電池では、電解液として、例えばジメトキシエタン、ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、エチルメチルカーボネート等の有機溶媒に、陽イオンを解離しやすい電解質、例えばリチウムイオンを解離しやすい $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiClO_4$ 等のルイス酸を溶解した非水電解質溶液、或いは固体電解質等が使用できる。また負極として水の還元を起こさない電位のものを

用いれば、水溶液系電池とすることも可能である。この場合の電解液としては、陽イオンを解離しやすい化合物を水に溶解させたもの等を用いることができる。

【0020】さらにセパレータ、電池ケース等の構造材料等の他の要素についても従来公知の各種材料が使用でき、特に制限はない。

【0021】以上、主にリチウム電池系について詳細に説明したが、本発明の製造方法により製造したニッケル酸化物は、リチウムイオンの他に、プロトン、ナトリウムイオン等の陽イオンを収納することができるため、リチウム電池以外の電池正極として機能することができる。さらに、リチウムイオンを始めとする陽イオンを選択的に収納するために、一種の分子ふるいとして用いることができ、海水中の陽イオンの回収などに応用することができる。

【0022】

【実施例】以下実施例によって本発明のニッケル酸化物の製造方法、およびその方法により製造したニッケル酸化物を用いる電池をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作製及び測定はアルゴン雰囲気下

のドライボックス内で行った。

【0023】

【実施例1】図1は本発明によるニッケル酸化物の製造方法によって得られたニッケル酸化物を正極に用いる電池の一具体例であるコイン型電池の断面図であり、図中1は封口板、2はガasket、3は正極ケース、4は負極、5はセパレータ、6は正極合剤ペレットを示す。

【0024】ニッケル酸化物の試料aは、次のようにして製造した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物1モルを混合し、大気中で700℃で10時間熱処理することにより、 $LiNiO_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25℃、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 $LiNiO_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 $LiNiO_2$ を得た。次にこの $LiNiO_2$ を1.2N硫酸水溶液中で処理した。この時の $H_2SO_4 : LiNiO_2$ のモル比は2.5:1.0であった。処理後の酸水溶液を濾過して、残った粉末を25℃で真空乾燥することによって $Li_{0.1}NiO_2$ を得た。この試料をaとする。試料aのX線回折図を図2に示す。

【0025】この試料aを粉砕して粉末とし、導電剤(アセチレンブラック)、結着剤(ポリテトラフルオロエチレン)と共に混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6とした。

【0026】次にステンレス製の封口板1上に金属リチウムの負極4を加圧配置したものをポリプロピレン製ガasket 2の凹部に挿入し、負極4の上にポリプロピレン製で微孔性のセパレータ5、正極合剤ペレット6をこの順序に配置し、電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容積混合溶媒に $LiPF_6$ を溶解させた1規定溶液を適量注入して含浸させた後に、ステンレス製の正極ケース3を被せてかしめることにより、コイン型電池を作製した。

【0027】このようにして作製した試料aを正極として含む電池を、 0.1 mA/cm^2 の電流密度で3.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、3.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。その放充電図を図3に示す。

【0028】

【実施例2】実施例2では、以下のような製造方法により得たニッケル酸化物の試料bを用いる他は、実施例1と同様にして電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物1モルと硝酸ニッケル六水和物1モルを混合し、大気中で700℃で10時間熱処理することにより、 $Li_{0.95}NiO_2$ を得た。次にこれを1.2N硫酸水溶液中で処理した。この時の $H_2SO_4 : Li_{0.95}NiO_2$ のモル比は2.5:1.0であった。処理後の酸水溶液を濾

過して、残った粉末を25℃で真空乾燥することによって $\text{Li}_{0.2}\text{NiO}_2$ を得た。この試料をbとする。

【0029】このようにして作製した試料bを正極として含む電池を、0.1mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、3.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0030】

【実施例3】実施例3では、以下のような製造方法により得たニッケル酸化物の試料cを用いる他は、実施例1と同様にして電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物0.9モルと硝酸コバルト六水和物0.1モルを混合し、大気中で700℃で10時間熱処理することにより、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25℃、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。次にこの $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を1.2N硫酸水溶液中で処理した。この時の $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ のモル比は2.5:1.0であった。処理後の酸水溶液を濾過して、残った粉末を25℃で真空乾燥することによって $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。この試料をcとする。

【0031】このようにして作製した試料cを正極として含む電池を、0.1mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、3.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0032】

【実施例4】実施例4では、以下のような製造方法により得たニッケル酸化物の試料dを用いる他は、実施例1と同様にして電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物0.9モルと硝酸マンガン六水和物0.1モルを混合し、大気中で700℃で10時間熱処理することにより、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25℃、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。次にこの $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を1.2N硫酸水溶液中で処理した。この時の $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ のモル比は2.5:1.0であった。処理後の酸水溶液を濾過して、残った粉末を25℃で真空乾燥することによって $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。この試料をdとする。

【0033】このようにして作製した試料dを正極として含む電池を、0.1mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、3.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0034】

【実施例5】実施例5では、以下のような製造方法により得たニッケル酸化物の試料fを用いる他は、実施例1と同様にして電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物1モルを混合し、大気中で700℃で10時間熱処理することにより、 LiNiO_2 とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25℃、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 LiNiO_2 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 LiNiO_2 を得た。次にこの LiNiO_2 を1.2N硝酸水溶液中で処理した。この時の $\text{HNO}_3:\text{LiNiO}_2$ のモル比は5:1であった。処理後の酸水溶液を濾過して、残った粉末を25℃で真空乾燥することによって $\text{Li}_{0.2}\text{NiO}_2$ を得た。この試料をfとする。

【0035】このようにして作製した試料fを正極として含む電池を、0.1mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、3.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0036】

【実施例6】実施例6では、以下のような製造方法により得たニッケル酸化物の試料gを用いる他は、実施例1と同様にして電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物1モルを混合し、大気中で700℃で10時間熱処理することにより、 LiNiO_2 とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25℃、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 LiNiO_2 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 LiNiO_2 を得た。次にこの LiNiO_2 を1.2N硫酸水溶液中で処理した。この時の $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{LiNiO}_2$ のモル比は2.5:1.0であった。処理後の酸水溶液を濾過して、残った粉末を100℃で真空乾燥することによって $\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$ を得た。この試料をgとする。

【0037】このようにして作製した試料gを正極として含む電池を、0.1mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、3.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に

示す。容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0038】

【実施例7】実施例7では、以下のような製造方法により得たニッケル酸化物の試料hを用いる他は、実施例1と同様にして電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物1モルを混合し、大気中で700℃で10時間熱処理することにより、 LiNiO_2 とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25℃、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 LiNiO_2 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 LiNiO_2 を得た。次にこの LiNiO_2 を1.2N硫酸水溶液中で処理した。この時の $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{LiNiO}_2$ のモル比は2.5:1.0であった。処理後の酸水溶液を濾過して、残った粉末を140℃で真空乾燥することによって $\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$ を得た。この試料をhとする。

【0039】このようにして作製した試料hを正極として含む電池を、0.1mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、3.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。

【0040】

【実施例8】実施例8では、実施例1と同じ $\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$ で表されるニッケル酸化物の試料aを正極に用い、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ で表されるリチウム含有遷移元素窒化物を含む負極を用いる他は、実施例1と同様にして電池を作製した。負極は次のようにして作製した。まず $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ と、導電剤の黒鉛と、結着剤のポリビニリデンフルオライドを混合し、N-メチル2ピロリドンに分散させてスラリーを作製し、集電体の銅箔基板に塗布し、負極電極シートを作製した。その後、これを円形に打ち抜き、図1に示すステンレス製の封口板1上に、スポット溶接して、負極4として、コイン型電池を作製した。

【0041】このようにして作製した試料aを正極として含む電池を、0.1mA/cm²の電流密度で2.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、2.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。容量が大きく、高エネルギー密度電池として利用できる利点を有している。次にこの電池を充電し、電圧が5Vに至ってから10時間充電を続けた。その後、この電池を100℃まで加熱したが、電池の外形に変化はなかった。従って電池が満充電状態にある際にも激しい発熱やガスの放出がなく、安全性が高い電池を実現できることが明らかである。

【0042】実施例1～8では、具体的な数値のX、Y、Z、Mを有する組成式が $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_z$ ($0 \leq X \leq 0.5$ 、 $0 \leq Y \leq 0.5$ 、 $1.9 \leq Z \leq 2.1$ 、Mはニッケル以外の遷移元素あるいはIIB族、IVB族、VB族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)で与えられるニッケル酸化物の製造方法、及びその方法により製造したニッケル酸化物を用いる電池の具体例について示したが、実施例に示した以外の数値のX、Y、Z、Mの場合であっても、組成式が $\text{Li}_p\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_z$ ($0.9 < p \leq 1.1$ 、 $0 \leq Y \leq 0.5$ 、 $1.9 \leq Z \leq 2.1$ 、Mはニッケル以外の遷移元素あるいはIIB族、IVB族、VB族に属する元素から選ばれる1種類以上の元素)で与えられる複酸化物から酸処理によりリチウムを脱離して前記 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_z$ ($0 \leq X \leq 0.5$)を製造することを特徴とするニッケル酸化物の製造方法であり、またリチウム脱離処理後の乾燥工程を150℃以下で行うことを特徴とし、その方法により製造したニッケル酸化物を正極に用いて電池を構成する場合は、同様の効果を生じることはいうまでもない。

【0043】

【比較例1】比較例1では、以下のような製造方法により得たニッケル酸化物の試料iを用いる他は、実施例1と同様にして電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物1モルを混合し、大気1中で700℃で10時間熱処理することにより、 LiNiO_2 とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25℃、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 LiNiO_2 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 LiNiO_2 を得た。次にこの LiNiO_2 を1.2N硫酸水溶液中で処理した。この時の $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{LiNiO}_2$ のモル比は2.5:1.0であった。処理後の酸水溶液を濾過して、残った粉末を160℃で真空乾燥することによって $\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$ を得た。この試料をiとする。

【0044】このようにして作製した試料iを正極として含む電池を、0.1mA/cm²の電流密度で3.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、3.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。この電池と比較すると、実施例の電池の方が容量が大きいことが分かる。

【0045】

【比較例2】比較例2では、以下のような製造方法により得たニッケル酸化物の試料jを用いる他は、実施例8と同様にして電池を作製した。まず水酸化リチウム一水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物1モルを混合し、大気中で700℃で10時間熱処理することにより、 LiNiO_2 とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得た。次にこの混合物に25℃、1リットルの水を加えて

11

混合物を洗浄し、 LiNiO_2 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 LiNiO_2 を得た。この試料をjとする。

【0046】このようにして作製した試料jを正極として含む電池を、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で4.3Vまで充電した後2.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、2.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。

【0047】次にこの電池を充電し、電圧が5Vに至ってから10時間充電を続けた。その後、この電池を100℃まで加熱したところ、電池からガスが噴出し、ガスケットが外れる現象が見られた。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した電池は、安全性が高いことが分かる。

【0048】

【比較例3】比較例3では、以下のような製造方法により得たニッケル酸化物の試料kを用いる他は、実施例8と同様にして電池を作製した。まず水酸化リチウム-水和物2モルと硝酸ニッケル六水和物1モルを混合し、大気中で700℃で10時間熱処理することにより、 LiNiO_2 とそれ以外のリチウム化合物との混合物を得

表

12

*た。次にこの混合物に25℃、1リットルの水を加えて混合物を洗浄し、 LiNiO_2 以外のリチウム化合物を水溶液中に溶かし、濾過によって除去することにより、 LiNiO_2 を得た。次にこの LiNiO_2 をアルゴン雰囲気中でNOPF₆アセトニトリル溶液中で処理した。この時のNOPF₆: LiNiO_2 のモル比は2:1であった。処理後の溶液を濾過して、残った粉末をアセトニトリルで数回洗浄し、25℃で真空乾燥することによって $\text{Li}_{0.6}\text{NiO}_2$ を得た。この試料をkとする。

【0049】このようにして作製した試料kを正極として含む電池を、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で2.0Vまで放電した際の正極1gあたりの1回目の放電容量と、4.3Vまでの充電、2.0Vまでの放電を繰り返した際の、正極1gあたりの50回目の放電容量を表に示す。

【0050】次にこの電池を充電し、電圧が5Vに至ってから10時間充電を続けた。その後、この電池を100℃まで加熱したところ、電池からガスが噴出し、ガスケットが外れる現象が見られた。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した電池は、安全性が高いことが分かる。

【0051】

	試料	組成	第1回目の放電容量 (mAh/g)	第50回目の充電容量 (mAh/g)	備考
実施例1	a	$\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$	240	200	
実施例2	b	$\text{Li}_{0.2}\text{NiO}_2$	200	170	
実施例3	c	$\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	200	180	
実施例4	d	$\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	190	170	
実施例5	f	$\text{Li}_{0.2}\text{NiO}_2$	180	160	
実施例6	g	$\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$	200	170	乾燥 100℃
実施例7	h	$\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$	180	160	乾燥 140℃

【0052】

	試料	組成	第1回目の放電容量 (mAh/g)	第50回目の充電容量 (mAh/g)	備考
実施例8	a	$\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$	220	210	窒化物 負極
比較例1	i	$\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$	120	100	乾燥 160℃
比較例2	j	LiNiO_2	190	180	窒化物 負極
比較例3	k	$\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$	100	170	窒化物 負極

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、陽イオンを収納することができるニッケル酸化物の製造方法を提供することができ、それにより放電容量が大きくかつ安全性に優れた電池を実現することができ、携帯用の種々の電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるとする利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるコイン型電池の構成例を示す断面図。

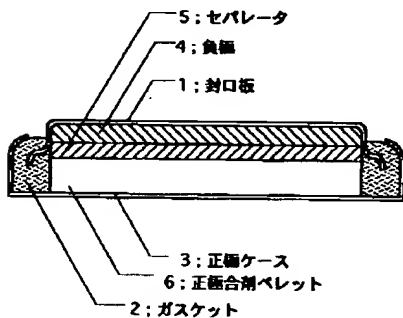
20*【図2】本発明の実施例1におけるニッケル酸化物のX線回折図。

【図3】本発明の実施例1における電池の放充電図。

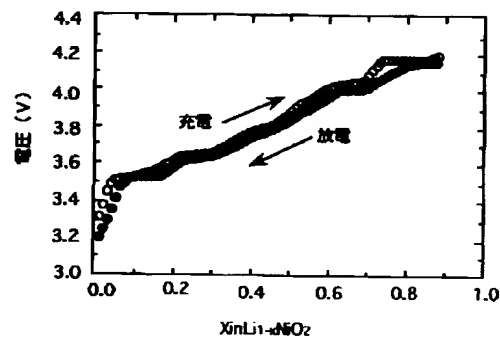
【符号の説明】

- 1 封口板
- 2 ガasket
- 3 正極ケース
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 正極合剤ペレット

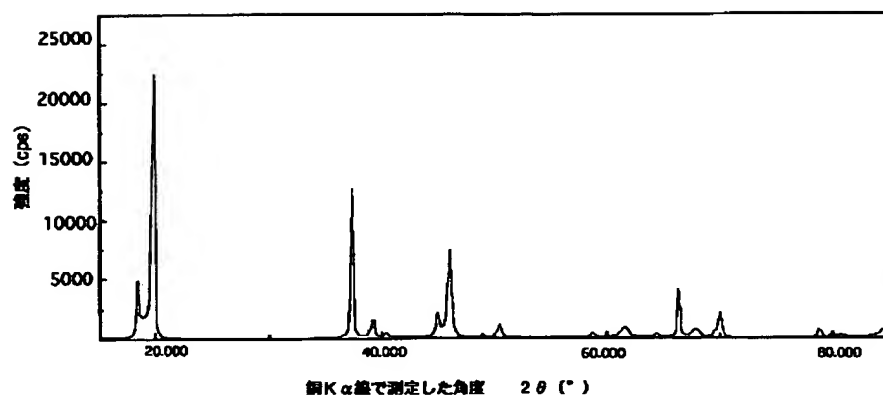
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 正代 尊久

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 山浦 純一

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
業株式会社内

(72)発明者 近藤 繁雄

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
業株式会社内

(72)発明者 堤 修司

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
業株式会社内

(72)発明者 長谷川 正樹

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
業株式会社内